

Abstract of Patent Publication (unexamined) No. 2004-262200

Publication number of unexamined Japanese application: 2004-262200

Date of publication of application: 24.9.2004(September 24, 2004)

Application number: 2003-57293

Date of filing: 4.3.2003(March 4, 2003)

Title of the invention: REFILL FOR CORRECTION PEN

Applicant: MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.

Inventor: TAKAO KOYAMA, MAKOTO ONO, KYOKO KOBAYASHI, HITOSHI NAKAMURA

Abstract:

PROBLEMS TO BE SOLVED: To provide a refill for a correction pen, which is excellent in resistance to solvent, and which enables a correction liquid that is a content and its remaining amount to be easily visible when used and with time passage.

MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS: The refill for a correction pen is composed of a monolayer or a multilayer structure, which contains correction liquid comprising at least methylcyclohexane as a main solvent, wherein one resin or more resins mixed having hydroxyl group in a main chain on the surface of the innermost layer in contact with said correction liquid is coated. It is desirable that the resin having hydroxyl group in the main chain is polyvinyl alcohol, modified polyvinyl alcohol, or an ethylene-vinyl alcohol copolymer.

This is English translation of ABSTRACT OF JAPANESE PATENT PUBLICATION (unexamined) No. 2004-262200 translated by Yukiko Naka.

DATE: July 25, 2006

FAÇADE ESAKA BLDG. 23-43, ESAKACHO 1CHOME, SUITA, OSAKA, JAPAN

A handwritten signature in black ink, reading "Yukiko Naka". The signature is written in a cursive, flowing style.

Yukiko Naka

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-262200

(P2004-262200A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int. Cl.⁷

B 4 3 L 19/00

B 3 2 B 27/28

B 3 2 B 27/30

F I

B 4 3 L 19/00

B 3 2 B 27/28

B 3 2 B 27/30

G

1 0 1

1 0 2

テーマコード(参考)

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-57293 (P2003-57293)

(22) 出願日 平成15年3月4日(2003.3.4)

(71) 出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(74) 代理人 100112335

弁理士 藤本 英介

(74) 代理人 100101144

弁理士 神田 正義

(74) 代理人 100101694

弁理士 宮尾 明茂

(72) 発明者 小山 隆雄

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆

株式会社群馬研究開発センター内

(72) 発明者 小野 誠

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆

株式会社群馬研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 修正ペン用リフィール

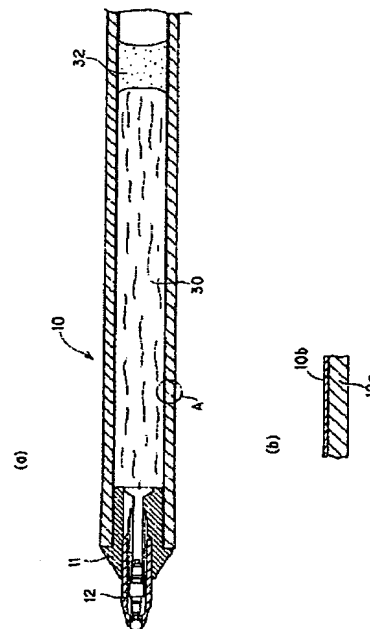
(57) 【要約】

【課題】耐溶媒性に優れ、かつ使用時及び経時的に内容物である修正液とその残量が容易に視認可能となる修正ペン用リフィールを提供する。

【解決手段】少なくともメチルシクロヘキサンを主溶媒とする修正液を収容する単層構造又は多層構造からなる修正ペン用リフィールであって、上記修正液と接する最内層表面に主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂がコートされていることを特徴とする修正ペン用リフィール。

主鎖中に水酸基を有する樹脂が、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体であることが望ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくともメチルシクロヘキサンを主溶媒とする修正液を収容する単層構造又は多層構造からなる修正ペン用リフィールであって、上記修正液と接する最内層表面に主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂がコートされていることを特徴とする修正ペン用リフィール。

【請求項 2】

修正ペン用リフィールの外側表面に、主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂がコートされている請求項 1 記載の修正ペン用リフィール。

【請求項 3】

主鎖中に水酸基を有する樹脂が、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体である請求項 1 又は 2 記載の修正ペン用リフィール。

【請求項 4】

ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールのケン化度が、30mol%以上であるポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコールである請求項 3 記載の修正ペン用リフィール。

【請求項 5】

エチレン・ビニルアルコール共重合体のエチレンモル比率が、20～40mol%である請求項 3 記載の修正ペン用リフィール。

【請求項 6】

主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂は、水又は有機溶剤、及びこれらの混合溶液に1～50重量%溶解させた樹脂溶液である請求項 1～5 の何れか一つに記載の修正ペン用リフィール。

【請求項 7】

修正ペン用リフィールの修正液と接する最内層表面及び／又は外側表面には、オゾン処理、プラズマ処理、コロナ処理、紫外線照射処理、高圧放電処理及び酸処理から選ばれる少なくとも1種の活性化処理が施されて主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂がコートされている請求項 1～6 の何れか一つに記載の修正ペン用リフィール。

【請求項 8】

修正ペン用リフィールの修正液と接する最内層表面又は外側表面にコートされる主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂の膜厚が0.1～100μmである請求項 1～7 の何れか一つに記載の修正ペン用リフィール。

【請求項 9】

請求項 1～8 の何れか一つに記載の修正ペン用リフィールが押出し成形、ブロー成形、射出成形の何れかにより成形される修正ペン用リフィール。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、修正液を収容してなる修正ペン用リフィールに関し、更に詳しくは、耐溶媒性及び視認性（クリアドレイン性）に優れた修正ペン用リフィールに関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、環境問題から、修正液を収容する修正液収容部材は、所謂リフィラブル化が望まれている。修正液収容部材をリフィラブル化する場合には、修正液の主溶媒であるシクロヘキサンは揮発性が高いので、耐溶媒性を有する材質を選択する必要がある、また、修正液の残量の確認ができる透明性を有する材質を選択する必要があるものである。

【0003】

従来において、修正ペン用の修正液収容部材としては、ポリエチレンやポリプロピレンに対して、耐溶媒性が強く、使用する溶媒による膨潤や修正液の透過減量を抑制するために

10

20

30

40

50

、ナイロン樹脂を押し出し成形、ブロー成形、射出成形によって形成したものや（例えば、特許文献1参照）、ナイロン12から形成したものが知られている（例えば、特許文献2参照。）。

【0004】

【特許文献1】

特開2002-65351号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献2】

特開2002-67585号公報（特許請求の範囲、実施例等）

【0005】

しかしながら、これらの文献1及び2に記載されるナイロン12などの脂肪族系モノマーよりなるポリアミド樹脂の成形体では、その視認性が経時的に悪くなり、また、耐溶媒性、耐溶媒バリア性が未だ十分でなく、また、塗布により修正液が消費されても修正液が収容部材の内壁面に付着し、下方に行かず、残量の確認が正確に視認できないという課題を有すると共に、充填した修正液を全部使用することは困難であるという課題を未だ有するものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の課題等に鑑み、これを解消しようとするものであり、揮発性の高いメチルシクロヘキサンを主溶媒とする修正液を収容してなる修正ペン用リフィールにおいて、耐溶媒性に優れると共に、使用時及び経時的に内容物である修正液とその残量が容易に視認可能となる透明性、視認性に優れる修正ペン用リフィールを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記従来の課題等に鑑み、これを解消しようとするものであり、少なくともメチルシクロヘキサンを主溶媒とする修正液を収容してなる修正ペン用リフィールにおいて、該修正ペン用リフィールの修正液と接する内壁面に特定物性のコート層を形成することによって、上記目的の修正ペン用リフィールが得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

すなわち、本発明は、次の（1）～（9）に存する。

（1） 少なくともメチルシクロヘキサンを主溶媒とする修正液を収容する単層構造又は多層構造からなる修正ペン用リフィールであって、上記修正液と接する最内層表面に主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂がコートされていることを特徴とする修正ペン用リフィール。

（2） 修正ペン用リフィールの外側表面に、主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂がコートされている上記（1）記載の修正ペン用リフィール。

（3） 主鎖中に水酸基を有する樹脂が、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体である上記（1）又は（2）記載の修正ペン用リフィール。

（4） ポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールのケン化度が、30mol%以上である上記（3）記載の修正ペン用リフィール。

（5） エチレン・ビニルアルコール共重合体のエチレンモル比率が、20～40mol%である上記（3）記載の修正ペン用リフィール。

（6） 主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂は、水又は有機溶剤、及びこれらの混合溶液に1～50重量%溶解させた樹脂溶液である上記（1）～（5）の何れか一つに記載の修正ペン用リフィール。

（7） 修正ペン用リフィールの修正液と接する最内層表面及び／又は外側表面には、オゾン処理、プラズマ処理、コロナ処理、紫外線照射処理、高圧放電処理及び酸処理から選ばれる少なくとも1種の活性化処理が施されて主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂がコートされている上記（1）～（6）の何れか一つに記載の修正

ペン用リフィール。

(8) 修正ペン用リフィールの修正液と接する最内層表面又は外側表面にコートされる主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂の膜厚が0.1～100 μmである上記(1)～(7)の何れか一つに記載の修正ペン用リフィール。

(9) 上記(1)～(8)の何れか一つに記載の修正ペン用リフィールが押し出し成形、ブロー成形、射出成形の何れかにより成形される修正ペン用リフィール。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

本発明の修正ペン用リフィールは、少なくともメチルシクロヘキサンを主溶媒とする修正液を収容する単層構造又は多層構造からなる修正ペン用リフィールであって、上記修正液と接する最内層表面に主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂がコートされていることを特徴とするものである。

【0009】

図1(a)は、本発明における修正ペン用リフィールの実施形態の一例を示すものであり、図1(b)はA部の拡大断面図である。この修正ペン用リフィール10内には、少なくともメチルシクロヘキサンを主溶媒とする修正液30が収容されると共に、該修正液30の後端部に修正液追従体(フォロア)32が接触状態で配置されている。また、修正ペン用リフィール10の先端部には継手(部材)11を介して塗布(筆記)部となるボールペンチップ12が装着されてリフィールユニットとなっている。

図2は、本発明における修正ペン用リフィールの実施形態の他例を示すものであり、図2(a)はその部分縦断面図、(b)はB部拡大断面図、(c)はA-A線断面図、(d)はC部の拡大縦断面図である。

この修正ペン用リフィール15は、図2に示すように継手(部材)まで一体に成形したものである。この修正ペン用リフィール15内にも、図示しないが、上述の如く、少なくともメチルシクロヘキサンを主溶媒とする修正液が収容されると共に、該修正液の後端部に修正液追従体(フォロア)が接触状態で配置されている。

【0010】

この修正ペン用リフィール10又は15の本体部10a又は15aは、単層(1層)構造又は多層構造から構成されると共に、この本体部10a又は15aの最内層表面(内壁面)に主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂がコートされている。なお、本体部10a又は15aは、1層(単層)であるが、2層以上の多層構造であってもよい。

この本体部10a又は15aを構成する材質としては、修正液用に用いられている樹脂であれば、特に限定されないが、耐溶媒性、視認性の点から、ポリアミド樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体などの使用が好ましい。

この本体部10a又は15aを構成する材質のポリアミド樹脂としては、ポリアミド系樹脂の範疇に属するものであれば特に限定されないが、脂肪族ポリアミド、芳香族環を分子主鎖内に持つポリアミド、ナフテン環を分子主鎖内に持つポリアミド、または、これらの共重合体(ブレンド)であるポリアミド樹脂から選ばれるものが挙げられる。

脂肪族ポリアミドとしては、例えば、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン11、12などが挙げられる。

また、芳香族環を分子主鎖内に持つポリアミドとしては、市販のノバミッドX21(三菱エンジニアリングプラスチック社製)、ナイロンMXD6(三菱ガス化学社製)、SELAR PA(デュポン社製)、トロガミドT5000(ダイセル・ヒュルス社製)などを用いることができる。

更に、ナフテン環を分子主鎖内に持つポリアミドとしては、トロガミドCX7323(ダイセル・ヒュルス社製)が挙げられる。

更にまた、上記各ポリアミドをブレンドとしたブレンド樹脂も用いることができる。

【0011】

本発明において、上記本体部10a又は15aは単層(1層)のほか、該本体部10a又は15aを構成する層の外側に少なくとも1層以上を形成して多層(2層)としてもよいものである。

この外層としては、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド樹脂層、または、EVOH、更に、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリエステル系高分子や、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)などのポリオレフィン系高分子、環状ポリオレフィンを接着層となる接着性ポリオレフィン等を介して形成することができる。

なお、上記環状ポリオレフィンとしては、例えば、ポリオレフィン樹脂と非晶性樹脂の性能を融合した環状オレフィンコポリマー、具体的には、APL(アペル)シリーズ(APL6509T、APL6013T、APL6011T、APL6015T、APL8008F、APL8009T、APL5014DP、以上、三井化学社製)、または、C5留分中のジシクロペンタジエンを主原料にする非晶質ポリオレフィンの一種である環状オレフィン樹脂、具体的には、ゼオネックス、ゼオネア(日本ゼオン社製)などを用いることができる。

【0012】

本発明では、上記少なくともメチルシクロヘキサンを主溶媒とする修正液20を収容する単層構造又は多層構造からなる本体部10a又は15aの修正液20と接する最内層表面に主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂がコートされたコート層10b又は15bが形成されている。

このコート層10b又は15bを形成することにより、メチルシクロヘキサン等の溶媒に対する耐溶媒性及び視認性を更に発揮せしめることができることとなる。また、本体部10aの外側表面に主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂をコートして、外側表面の強度補強、耐溶媒性を向上させてもよいものである。

用いる主鎖中に水酸基を有する樹脂としては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体が挙げられる。

用いるポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールは、視認性、耐溶媒バリア性の点から、好ましくは、そのケン化度が30mol%以上、更に好ましくは、ケン化度が70mol%以上のものが望ましい。

なお、変性ポリビニルアルコールは、カチオン変性、アニオン変性したものや、反応性のチオール基を有するものなどが挙げられるが、特にこれらの変性に限定されるものではない。

【0013】

用いることができるポリビニルアルコールとしては、市販の完全ケン化型となるPVA102、同103、同105、同110、同117、同117H、同120、同124、同135H、同HC(以上、ケン化度98.0以上、クラレ社製)、中間ケン化型となるPVA-CST、PVA617、同624、同613、同706(以上、ケン化度90.5~96.5、クラレ社製)、部分ケン化型1となるPVA203、同205、同210、同217、同220、同224、同235、同217E、同217EE、同220E、同224E(以上、ケン化度87.0~89.0、クラレ社製)、部分ケン化型2となるPVA403、同405、同420、同420H、同424H、L-8、L-9-78、L-10(以上、ケン化度69.5~83.0、クラレ社製)などが挙げられ、これ以外のポリビニルアルコールでもよい。

また、用いることができる変性ポリビニルアルコールとしては、市販のR-1130(PVA、ケン化度98~99mol%、クラレ社製)、R-2105(PVA、ケン化度98~99mol%、クラレ社製)、R-2130(PVA、ケン化度98~99mol%、クラレ社製)、LM-10HD(PVA、ケン化度38~42mol%、クラレ社製)、LM-15(PVA、ケン化度30~37mol%、クラレ社製)、LM-20(PVA、ケン化度38~42mol%、クラレ社製)、LM-25(PVA、ケン化度30~

37mol%、クラレ社製)、SK-5102(PVA、ケン化度96~98mol%、クラレ社製)、KL-506(PVA、ケン化度74~80mol%、クラレ社製)、KL-318(PVA、ケン化度85~90mol%、クラレ社製)、KL-118(PVA、ケン化度95~99mol%、クラレ社製)、KM-618(PVA、ケン化度92.5~95.5mol%、クラレ社製)、KM-118(PVA、ケン化度95.5~98.5mol%、クラレ社製)、M-115(PVA、ケン化度97~98mol%、クラレ社製)、M-205(PVA、ケン化度87~89mol%、クラレ社製)などが挙げられ、これ以外のポリビニルアルコールでもよい。

これらのポリビニルアルコール(PVA)、変性ポリビニルアルコール(変性iPVA)は、各単独(1種)で、又は2種以上を混合してもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、更にこれらのPVA、変性PVAとこれ以外の樹脂を1種又は2種以上混合したものをを用いてもよく、更にまた、これらのPVA、変性PVA中に界面活性剤等の添加剤を添加したものをを用いてもよいものである。

【0014】

用いるエチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH)としては、更なる耐溶媒性及び視認性の点から、エチレン・ビニルアルコール共重合体のエチレンモル比率が20~40mol%の範囲となるものが望ましい。

このEVOHのエチレン共重合比率(エチレンモル比率)が20~60mol%の範囲にあるものとしては、例えば、市販の16DX(エチレンモル比率:30mol%、日本化学合成社製)、EP-F101(エチレンモル比率:32mol%、クラレ社製)などが挙げられ、これ以外のEVOHでもよい。

【0015】

上記本体部10a又は15aは、上記各樹脂を用いて、押出し成形、ブロー成形、射出成形等により、単層又は多層構造となるリフィル本体が容易に得ることができ、リフィル本体の内壁面へのコーティング性の点などから押出し成形が望ましい。

また、上記本体部10a又は15aの最内層表面に、主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂をコートする方法としては、主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂を、水又は有機溶剤、及びこれらの混合溶液に1~50重量%溶解させた樹脂溶液を用いて、ディップ処理、スプレー処理、ハケ塗り、スポンジ塗布等によりコートすることにより行うことができる。

【0016】

用いる水としては、精製水、イオン交換水、純水、蒸留水、海洋深層水、超純水等が挙げられる。

また、有機溶剤としては、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等の低級アルコール等を挙げることができる。また、2種以上の有機溶剤との混合液、更に有機溶剤(1種又は2種以上)と水との混合液であってもよい。

上記溶媒(水又は有機溶剤、及びこれらの混合溶液)に、溶解させる主鎖中に水酸基を有する樹脂の溶解量は、樹脂溶液全量に対して、好ましくは、1~50重量%、更に好ましくは、3~10重量%とすることが望ましい。

この樹脂の溶解量が1重量%未満では、均一な塗膜面が得られないこととなり、また、50重量%を越えると、塗布液粘度が高すぎて、塗布が困難となり、好ましくはない。

【0017】

本発明において、上記本体部10a又は15aの最内層表面及び/又は外側表面に、主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂をコートする前に、樹脂と10a又は10bの最内層表面との密着性の点から、好ましくは、最内層表面をオゾン処理、プラズマ処理、コロナ処理、紫外線照射処理、高圧放電処理及び酸処理から選ばれる少なくとも1種の活性化処理を施すことが望ましい。

オゾン処理としては、本体部の内側表面をオゾン分子と接触させて、ヒドロキシペルオキシ基や水酸基やカルボニル基等の官能基を導入することを目的とし、リフィル本体となる本体部10a又は15aをオゾンに暴露することにより行うことができる。暴露方法と

しては、オゾンが存在する雰囲気中に所定時間保持する方法、オゾン気流中に所定時間暴露する方法等が挙げられるが、特に限定されない。

また、プラズマ処理としては、リフィール本体となる本体部10a又は15aを空気、酸素、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ネオンなどを含む容器内におき、グロー放電により生じるプラズマに晒すことにより行われ、リフィール本体となる本体部10a又は15aの最内層表面、外側表面に酸素、窒素などを含むカルボン酸基、カルボニル基、アミノ基などの官能基を導入することを目的とし、プラズマ発生の放電形式は、直流放電、低周波放電、ラジオ波放電、マイクロ波放電などがあるが特に限定されない。

【0018】

上記コロナ処理としては、コロナ放電が生じる電界内にリフィール本体となる本体部10aを通過等させることにより、リフィール本体となる本体部10a又は15aの最内層表面、外側表面を活性化処理することができる。

上記紫外線照射処理としては、リフィール本体となる本体部10a又は15aの最内層表面、外側表面に紫外線を照射する方法で、リフィール本体となる本体部10a又は15aの最内層表面、外側表面に紫外線が照射されると、リフィール本体となる本体部10a又は15aの表面領域の二重結合等の化学構造に紫外線が吸収され、吸収されたエネルギーにより化学結合が切断され、生じたラジカルに空気中の酸素が結合することによって得られるカルボニル基、カルボキシル基などを導入することを目的とし、紫外線を照射する光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ等を用いることができるが特に限定されない。

上記高圧放電処理としては、リフィール本体となる本体部10a又は15aを多数設けた電極間に数十万ボルトの高電圧を加え、空気中で放電させて処理する方法で、放電によって空気中の酸素とリフィール本体となる本体部10aの表面が活性化され、表面に酸素が取り込まれ、極性基を導入することによりリフィール本体となる本体部10a又は15aの最内層表面、外側表面を活性化処理することができる。

上記酸処理としては、リフィール本体となる本体部10a又は15aをクロム混酸液、次亜塩素酸ソーダ／塩酸／水系、塩素酸塩－硫酸系、硫酸などに直接浸漬させることにより行うことができる。

【0019】

上記活性化処理を用いることにより、単層構造又は多層構造からなる修正ペン用リフィールの本体部の最内層表面及び／又は外側表面と、主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂からなるコート層との密着性を更に向上させて、本発明の効果を更に発揮せしめることができる。

上記コート層10b又は15bの厚さは、視認性、耐溶媒バリア性の更なる向上の点から、好ましくは、0.5～100μm、更に好ましくは、1～50μmとすることが望ましい。

このコート層10b又は15bの厚さが0.1μm未満であると、均一な塗膜が得られず、視認性と耐溶媒バリア性が悪くなり、また、100mmを越えると、塗膜の乾燥性が悪くなり、乾燥温度を上げたり、長時間乾燥させる必要が生じるなどとなり、好ましくない。

なお、本発明となる修正ペン用リフィール10の肉厚（厚さ、本体部10a+コート層10bの合計の厚さ）は、修正ペンの構造、修正液種、上記コート層の厚さ等により、変動するものであるが、好ましくは、0.5～2.5mm、更に好ましくは、0.8～2.0mmとすることが望ましい。

【0020】

本発明において、修正ペン用リフィール10又は15内に収容する修正液30としては、従来より用いられている修正液の組成であれば、特に限定されるものでないが、例えば、二酸化チタン等の隠蔽剤と、少なくともメチルシクロヘキサンを主溶媒（溶媒中に50重量%以上）とする有機溶媒、該有機溶媒に可溶な増粘剤、バインダーとしての樹脂類、界面活性剤類、その他の任意成分を適宜溶解もしくは分散させた修正液が使用される。

上記メチルシクロヘキサン以外に用いることができる溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

上記修正液の各成分の含有量としては、例えば、修正液全量（100重量%）に対して、有機溶媒20～85重量%、隠蔽剤10～60重量%、樹脂類その他の成分が5～30重量%程度の組成物とすることが望ましい。

【0021】

また、上記修正液をそのまま使用してもよいが、上記修正液に微粉末シリカ、アルミナ、ジベンジルソルビトール、有機処理ベントナイト、12-ヒドロキステアリン酸及びその誘導体、硬化ひまし油及びその誘導体、*N*-ラウロイル-L-グルタミン酸- α 、 γ -ジ-*n*-ブチルアミド、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスなどの粘性付与剤を修正液全量に対して、0.1～10重量%程度含有せしめてゲル状修正液（粘性体）として使用してもよい。このゲル状修正液インキとすることにより、更に攪拌不要となり、酸化チタンの沈降を抑制し易く、更に、紙等の被塗布体に修正液を塗布した場合、構造粘性を有することにより被塗布体上での「にじみ」が更に抑制できることとなる。

【0022】

本発明において、修正液30の後端部に接触状態で配置する修正液追従体（フォロア）32としては、修正液30と相溶しない難揮発性の液状物であり、上述の修正液の後端部に接触状態で収容配置されるものであり、修正液の消費につれて修正液に追従して移動し可動栓としての作用をなすものである。

この修正液追従体32を形成する難揮発性の液状物としては、修正液と相溶せず、修正液の揮発を防止すること、自己揮発しにくいこと2つの基本性能を有するものであれば、特に限定されず、例えば、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アルキレングリコールアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、グリセリンのアルキレンオキサイド付加物、ジグリセリンのアルキレンオキサイド付加物、ポリグリセリンのアルキレンオキサイド付加物から選ばれる少なくとも1種（各単独又は2種以上の混合物）が挙げられる。

更に、修正液追従体32としての性能を更に向上させるため、微粉末のシリカ、アルミナ又はこれらの混合物やジベンジリデンソルビトールといった構造粘性付与材を上記液状物に添加しゲル化させた状態として良いものである。

【0023】

塗布（筆記）部としては、修正液の好適な量を吐出できる構造であれば特に限定されないが、例えば、図1に示すように、先端に金属（ステンレス又はセラミック）製のボール及び金属（ステンレス又はセラミック）製のホルダーを有するボールペンチップ12からなり、ボールがチップ先端のボール抱持部の内縁に密接するようにボールの背面にスプリング部材からなる押圧手段により押圧が付与されてなる構造のものが挙げられる。この押圧手段を内蔵したものでは、塗布等の際にはボールが沈み、ボールとボール抱持部との間にクリアランス部ができ、この際にリフィール10又は15内の修正液がクリアランス部を通して適正な流出量で外部に流出して塗布することができるものとなる。塗布作業が終わると（通常の状態では）、押圧手段により、ボールがチップ先端のボール抱持部の内縁に密接して修正液は流出しない構造となるものである。

【0024】

本発明の修正ペン用リフィールは、従来のボールペン形式と同様に、本体部（軸体）に継手（先軸）部材を螺合等により着脱自在とした修正ペン、または、本願出願人による特開平2000-335173号記載の加圧ポンピング機構を備えたノック式のボールペン型修正ペン、更に、図3～図4に示すような加圧機構を有する本体部に着脱自在とした加圧型の修正ペンとして使用に供される。

【0025】

この図3及び図4に示す加圧型の流動体塗布具の構成等を簡単に説明すると、先端にボールペンチップ（塗布部の例）12と後方に本発明となる修正ペン用リフィール10、すなわ

ち、単層構造又は多層構造から構成されるリフィール本体10aの内壁面に主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂層10bがコートされてなるリフィール（修正液収容管）10を備えたリフィールユニット14が、第1のスプリング16で後方に向けて弾発された状態で軸本体18内に装填されると共に、前記リフィールユニット14のボールペンチップ12を、軸本体18の後端側に設けたノック機構20の押し出し操作及び押し出し解除操作に連動させて先端開口18aから出沒可能となる流動体塗布具であって、前記リフィールユニット14の流動体収容管10内の後部10rが開放され、軸本体18内には、該後部10rとノック機構20との間にリフィール10内圧力を増加させる加圧機構22が設けられ、加圧機構22は、シール部24と前端開放の筒部26とシール部24及び筒部26を隔離させる方向に弾発させる第2のスプリング28とを有するものであり、前記ノック機構20の押し出し操作終了後に、軸本体18から突出したボールペンチップ12先端を押圧してリフィールユニット14を後退させた場合に、加圧機構22では前記シール部24が後退して相対的に筒部26が前進して内部加圧室の内部空気を圧縮し、その圧縮された内部空気により逆止弁29を開きシール部24を通してリフィール10内を加圧するようになっている。なお、図示符号30は、修正液であり、32は修正液30に追従するフォロアである。

【0026】

このように構成されると共に、使用に供される本発明の修正ペン用リフィールでは、少なくともメチルシクロヘキサンを主溶媒とする修正液を収容する単層構造又は多層構造からなる修正ペン用リフィールの修正液と接する最内層表面に主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂をコート形成することにより、揮発性の高いメチルシクロヘキサンを主溶媒とする修正液を収容しても、耐溶媒性及び視認性に優れ、かつ使用時及び経時的に内容物である修正液とその残量が容易に視認することができるものとなる。

更に、修正ペン用リフィールの修正液と接する最内層表面及び／又は外側表面に、オゾン処理、プラズマ処理、コロナ処理、紫外線照射処理、高圧放電処理及び酸処理から選ばれる少なくとも1種の活性化処理が施し主鎖中に水酸基を有する樹脂の一種又は二種以上を混合した樹脂をコートすれば、更にコート層と本体部との密着性が更に向上して、更に耐溶媒性及び視認性に優れ、かつ使用時及び経時的に内容物である修正液とその残量が容易に視認することができるものとなる。

【0027】

本発明の修正ペン用リフィールは、上述の如く構成されるものであり、単層構造又は多層構造のリフィールに特徴を有するものである。リフィール以外の構造となる修正液、修正液追従体、塗布部、修正ペンの構造などは上記実施形態のものが好ましいが、特に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々変更を加え得ることができるものである。

【0028】

【実施例】

次に、実施例及び比較例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって何等限定されるものではない。

【0029】

【実施例1～8及び比較例1～2】

下記記載の樹脂を用いて各方法により各修正ペン用リフィールを作製した。

（実施例1）

本体部10aとなるナイロン12チューブを押出成形で押出し、外径8mm、内径6mm、長さ70mmの修正ペン用リフィールの本体部を得た。

この本体部を空気存在下グロー放電によりプラズマ処理した。このプラズマ処理し、変性ポリビニルアルコール（R-1130の10%水溶液）を本体部の内表面に塗布（コート）し、100℃で10分間熱風乾燥させて修正ペン用リフィールを得た。コート層の膜厚は、約5μmであった。

【0030】

(実施例2)

本体部10aとなるナイロン12チューブを押出成形で押出し、外径8mm、内径6mm、長さ70mmの修正ペン用リフィルの本体部を得た。

この本体部を空気存在下グロー放電によりプラズマ処理した。このプラズマ処理し、変性ポリビニルアルコール(LM-10HDの10%エタノール溶液)をスプレー塗布法により、本体部の内表面に塗布(コート)し、100℃で10分間熱風乾燥させて修正ペン用リフィルを得た。コート層の膜厚は、約5μmであった。

【0031】

(実施例3)

本体部10aとなるナイロン12チューブを押出成形で押出し、外径8mm、内径6mm、長さ70mmの修正ペン用リフィルの本体部を得た。

この本体部を空気存在下グロー放電によりプラズマ処理した。このプラズマ処理し、EVOH[16DXの5%(水/n-プロパノール=50/50重量%)]溶液を本体部の内表面に塗布(コート)し、100℃で10分間熱風乾燥させて修正ペン用リフィルを得た。コート層の膜厚は、約2μmであった。

【0032】

(実施例4)

三種三層[外層:ポリプロピレン/中間層:接着PP/内層:ナイロン12=0.9mm/0.01mm/0.1mm]チューブを共押出し成形で押出し、外径8mm、内径6mm、長さ70mmの修正ペン用リフィルの本体部を得た。

この本体部を空気存在下グロー放電によりプラズマ処理した。このプラズマ処理し、変性ポリビニルアルコール(R-1130の10%水溶液)を、本体部の内表面に塗布(コート)し、100℃で10分間熱風乾燥させて修正ペン用リフィルを得た。コート層の膜厚は、約3μmであった。

なお、上記接着PPは、三菱化学社製のモディック502(以下、同様)を用いた。

【0033】

(実施例5)

三種三層[外層:ポリプロピレン/中間層:接着PP/内層:ナイロン11=0.9mm/0.01mm/0.1mm]チューブを共押出し成形で押出し、外径8mm、内径6mm、長さ70mmの修正ペン用リフィルの本体部を得た。

この本体部を空気存在下グロー放電によりプラズマ処理した。このプラズマ処理し、変性ポリビニルアルコール(LM-10HDの10%エタノール溶液)を、本体部の内表面に塗布(コート)し、100℃で10分間熱風乾燥させて修正ペン用リフィルを得た。コート層の膜厚は、5μmであった。

【0034】

(実施例6)

四種四層[外層:ポリプロピレン/接着PP/EVOH(EP-E105B、クラレ社製)/内層:ナイロン11=0.7mm/0.01mm/0.15mm/0.149mm]チューブを共押出し成形で押出し、外径8mm、内径6mm、長さ70mmの修正ペン用リフィルの本体部を得た。

この本体部を空気存在下グロー放電によりプラズマ処理した。このプラズマ処理し、変性ポリビニルアルコール(LM-10HDの10%エタノール溶液)を、本体部の内表面に塗布(コート)し、100℃で10分間熱風乾燥させて修正ペン用リフィルを得た。コート層の膜厚は、5μmであった。

(実施例7)

単層[ポリプロピレン(PP)押出し成形で押出し、外径8mm、内径6mm、長さ70mmの修正ペン用リフィルの本体部を得た。

この本体部を空気存在下グロー放電によりプラズマ処理した。このプラズマ処理し、変性ポリビニルアルコール(R-1130の10%水溶液)を、本体部の内表面に塗布(コ

ト) し、100℃で10分間熱風乾燥させて修正ペン用リフィールを得た。コート層の膜厚は、5 μ mであった。

(実施例8)

単層〔ナイロン11〕チューブを押出し成形で押出し、外径8mm、内径6mm、長さ70mmの修正ペン用リフィールの本体部を得た。

この本体部を空気存在下グロー放電によりプラズマ処理した。このプラズマ処理し、変性ポリビニルアルコール (KL-506の10%水溶液) をディップコート法により、本体部の内表面及び外表面に塗布 (コート) し、80℃で10分間熱風乾燥させて修正ペン用リフィールを得た。コート層の膜厚は、内表面は約5 μ m、外表面は5 μ mであった。

【0035】

10

(比較例1)

ナイロン12をチューブ状に外径8mm、内径6mm、肉厚 (厚さ) 1mmとなるように、押し出し成形にて長さ70mmの修正ペン用リフィールを得た。

(比較例2)

ナイロン11をチューブ状に外径8mm、内径6mm、肉厚 (厚さ) 1mmとなるように、押し出し成形にて長さ70mmの修正ペン用リフィールを得た。

【0036】

上記で得られた各修正ペン用リフィールに、下記に示される配合組成、粘度の修正液を約1.5g注入した。次いで、この修正液の末端部に接触状態で配置されるように下記配合組成及び粘度の追従体0.4gを収容して各修正ペンを得た。

20

(修正液の配合組成)

- ・メチルシクロヘキサン 40部
- ・アクリル樹脂 10部
- ・二酸化チタン 49部
- ・粉末シリカ 1部

(修正液追従体の配合組成)

- ・ジグリセリンのエチレンオキサイド13モル付加物 95部
- ・微粉末シリカ 5部

この修正液の粘度 (25℃) を粘度計 (東機産業社製) により測定したところ、1rpmで5000mP・sであり、修正液追従体の粘度 (25℃) は、1rpmで10,000mP・sであった。

30

【0037】

得られた各修正ペンについて、下記評価方法により、耐溶媒性及びクリアドレイン性について評価した。

これらの結果を下記表1に示す。

【0038】

(耐溶媒性の評価方法)

上記で得た修正ペンを25℃、65%RHの環境試験室にて、1ヶ月間放置した後の耐溶媒性を目視により、下記評価基準で評価した。

評価基準：

40

- ：リフィールは全く変化なし
- △：リフィールにやや変化あり
- ×：リフィールに変化あり

【0039】

(クリアドレインの評価方法)

上記で得た修正ペンを50℃、65%RHの環境試験室にて、1ヶ月間放置した後のクリアドレイン性を目視により、下記評価基準で評価した。

評価基準：

- ：リフィールは全く変化がなく、明瞭であり、容易に残量の確認ができる。
- △：リフィールにやや変化があり、また、若干不明瞭となり、残量の確認がやっとできる

50

状態である。

×：リフィールに変化があり、また、不明瞭となり、残量の確認ができない状態である。

【0040】

【表1】

	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
耐溶媒性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
クリアドレイン性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

10

20

30

40

【0041】

上記表1の結果から明らかなように、本発明範囲となる実施例1～8は、本発明の範囲外となる比較例1～2に較べて、耐溶媒性及びクリアドレイン性に優れていることが判明した。

【0042】

【発明の効果】

本発明によれば、耐溶媒性に優れ、かつ使用時及び経時的に内容物である修正液とその残量が容易に視認可能となる修正ペン用リフィールが提供される。

【図面の簡単な説明】

50

【図1】 (a) は、本発明の修正ペン用リフィールの実施形態の一例を示すものであり、修正ペン用リフィールにボールペンチップを取り付けた状態（リフィールユニット）を示す縦断面図、(b) はA部の拡大断面図である。

【図2】 本発明における修正ペン用リフィールの実施形態の他例を示すものであり、(a) はその部分縦断面図、(b) はB部拡大断面図、(c) はA-A線断面図、(d) はC部の拡大縦断面図である。

【図3】 図2に準拠する修正ペン用リフィールを用いた修正ペンの一例を示すものであり、修正ペンの作動時（筆記時）の説明図である。

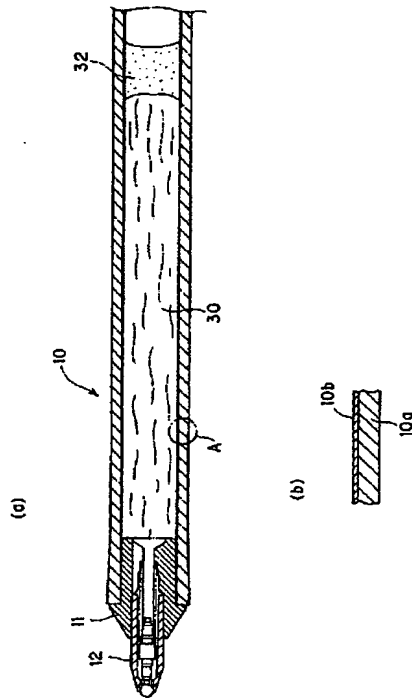
【図4】 図3の修正ペンの非作動時（非筆記時）の説明図である。

【符号の説明】

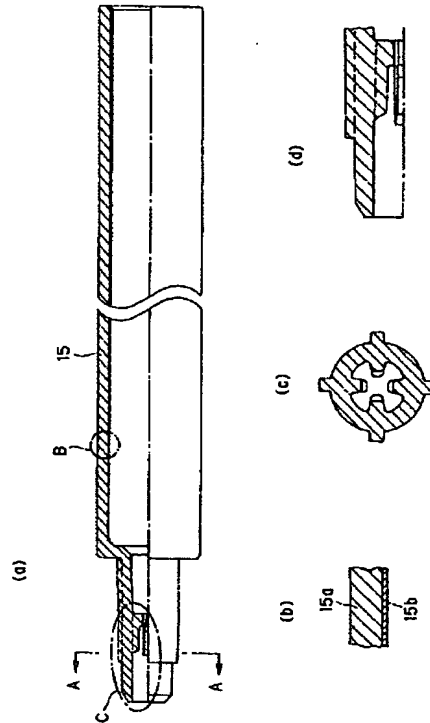
- 10 修正ペン用リフィール
- 12 ボールペンチップ
- 14 リフィールユニット
- 16 第1のスプリング
- 18 軸本体

10

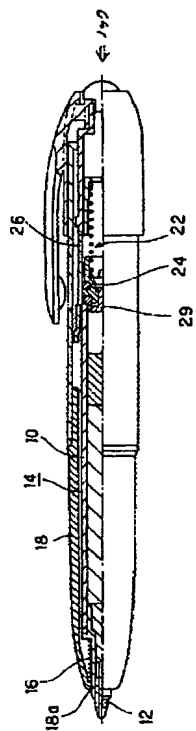
【図1】



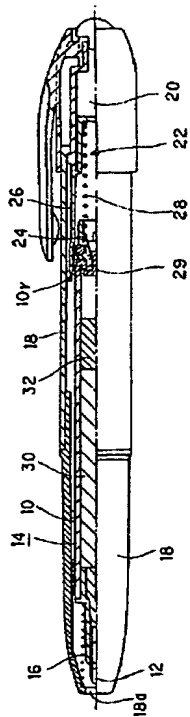
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 京子

群馬県藤岡市立石 1 0 9 1 番地 三菱鉛筆株式会社群馬研究開発センター内

(72)発明者 中村 仁

群馬県藤岡市立石 1 0 9 1 番地 三菱鉛筆株式会社群馬研究開発センター内

F ターム(参考) 4F100 AK01A AK21B AK48A AK69B AL06B BA02 DA02 DA11 EH46B EJ54A
EJ55A EJ61A EJ64A EJ68A